

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2005年5月6日 (06.05.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/041279 A1

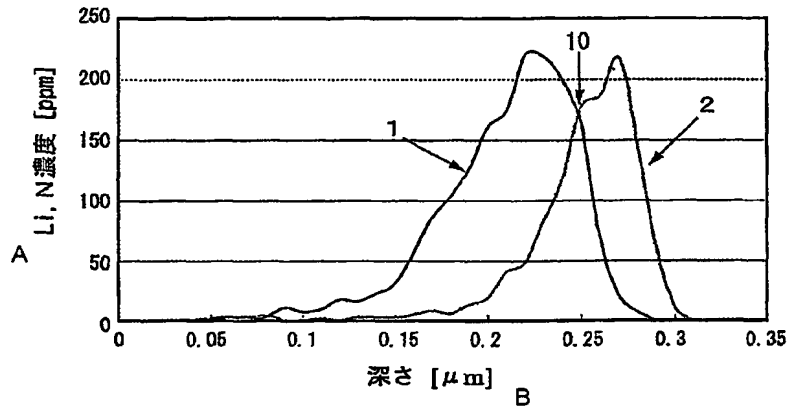
- (51) 国際特許分類⁷: H01L 21/265, C30B 29/04
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/016493
- (22) 国際出願日: 2003年12月22日 (22.12.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2003-368198
2003年10月29日 (29.10.2003) JP
特願 2003-390035
2003年11月20日 (20.11.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 住友電気工業株式会社 (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒541-0041 大阪府 大阪市中央区 北浜四丁目5番33号 Osaka (JP).

- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 難波 暁彦 (NAMBA, Akihiko) [JP/JP]; 〒664-0016 兵庫県 伊丹市 昆陽北一丁目1番1号 住友電気工業株式会社 伊丹製作所内 Hyogo (JP). 山本 喜之 (YAMAMOTO, Yoshiyuki) [JP/JP]; 〒664-0016 兵庫県 伊丹市 昆陽北一丁目1番1号 住友電気工業株式会社 伊丹製作所内 Hyogo (JP). 角谷 均 (SUMIYA, Hitoshi) [JP/JP]; 〒664-0016 兵庫県 伊丹市 昆陽北一丁目1番1号 住友電気工業株式会社 伊丹製作所内 Hyogo (JP). 西林 良樹 (NISHIBAYASHI, Yoshiki) [JP/JP]; 〒664-0016 兵庫県 伊丹市 昆陽北一丁目1番1号 住友電気工業株式会社 伊丹製作所内 Hyogo (JP). 今井 貴浩 (IMAI, Takahiro) [JP/JP]; 〒664-0016 兵庫県 伊丹市 昆陽北一丁目1番1号 住友電気工業株式会社 伊丹製作所内 Hyogo (JP).

[続葉有]

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING n-TYPE SEMICONDUCTOR DIAMOND AND n-TYPE SEMICONDUCTOR DIAMOND

(54) 発明の名称: n型半導体ダイヤモンドの製造方法及びn型半導体ダイヤモンド

A...CONCENTRATIONS OF Li AND N [ppm]
B...DEPTH [μm]

(57) Abstract: A process for producing an n-type semiconductor diamond characterized in that a single crystal of diamond containing 10 ppm or more of N is implanted with ions so as to contain 10 ppm or above of Li, or a single crystal of diamond is implanted with Li and N ions such that the ion implantation depths where the concentrations of Li and N are 10 ppm or above after ion implantation overlap each other to produce a diamond containing Li and N, and then the diamond is heat treated in a temperature range at least 800° and less than 1800°C thus activating Li and N electrically and restoring the crystal structure of diamond. The n-type semiconductor diamond contains 10 ppm or more of Li and N, respectively, at the same depth from the crystal surface and has a sheet resistance of $10^7 \Omega/\square$ or less.

[続葉有]



(74) 代理人: 中野 稔, 外 (NAKANO, Minoru et al.); 〒554-0024 大阪府 大阪市此花区 島屋一丁目1番3号 住友電気工業株式会社内 Osaka (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約: 本発明のn型半導体ダイヤモンドの製造方法は、Nを10ppm以上含有するダイヤモンド単結晶に、Liを10ppm以上含有するようにイオン注入するか、LiとNをダイヤモンド単結晶にイオン注入する際、イオン注入後のLiとNの濃度が各々10ppm以上であるイオン注入深さが重なり合うようにイオン注入して、LiとNを含有するダイヤモンドを作成した後、該ダイヤモンドを、800℃以上1800℃未満の温度範囲で熱処理を行い、LiとNの電気的活性化及びダイヤモンドの結晶構造を回復することを特徴とする。本発明のn型半導体ダイヤモンドは、LiとNが結晶表面から同じ深さにそれぞれ10ppm以上含有しており、シート抵抗が10⁷Ω/□以下である。

明細書

n型半導体ダイヤモンドの製造方法及びn型半導体ダイヤモンド

技術分野

- 5 本発明は、イオン注入法によるn型半導体ダイヤモンドの製造方法及び低抵抗なn型半導体ダイヤモンドに関するものである。特に、リチウム（Li）と窒素（N）を含有する低抵抗なn型半導体ダイヤモンドを、イオン注入により作成する方法と、イオン注入後の照射損傷の回復を行うダイヤモンドの熱処理方法に関する。

10

背景技術

- ダイヤモンドは、半導体材料として広く用いられているシリコン（Si）と同族のIVb族元素である炭素（C）で構成され、またSiと同様の結晶構造を持っているので、半導体材料として見る事ができる。半導体材料としてのダイヤモンドは、バンドギャップが5.5 eVと非常に大きく、キャリアの移動度は電子・正孔ともに室温で2000 cm²/V・sと高い。また、誘電率が5.7と小さく、破壊電界が5×10⁶ V/cmと大きい。さらに、真空準位が伝導帯下端以下に存在する負性電子親和力というまれな特性を有する。

- 20 このようにダイヤモンドは、優れた半導体特性を有するので、高温環境下や宇宙環境下でも動作する耐環境デバイス、高周波及び高出力の動作が可能なパワーデバイスや、紫外線発光が可能な発光デバイス、あるいは低電圧駆動が可能な電子放出デバイスなどの半導体デバイス用材料としての応用が期待される。

- 半導体材料を半導体デバイスとして利用するためには、p型とn型の電気伝導型制御が必要である。このような制御は、半導体材料に不純物をドーピングすることによって行う。例えば、Siの場合には、Si単結晶中に、リン（P）をドーブすればn型、ホウ素（B）をドーブすればp型となる。

- 25 このような不純物を添加するドーピング手法として、代表的なものに、（イ）結晶成長時に不純物元素を添加してドーピングする方法、（ロ）結晶表面から拡散により不純物をドーピングする熱拡散法、（ハ）加速した不純物イオンを結晶

表面から注入するイオン注入法、などがある。この中でも、イオン注入法は、

(1) 添加する不純物の量と添加深さを正確に制御できる、(2) フォトレジストを併用すれば、ドーピング領域を制御することができる、(3) 熱拡散法と比較して、不純物の横方向への拡がりが少ない、などの優れた特徴を持つことから、現在の半導体ドーピングプロセスの主流になっている。ただし、結晶中に不純物イオンを注入すると、結晶構造の破壊が起こるので、イオン注入後には、結晶構造の回復及び注入した不純物の電気的活性化を行うための、熱処理などの工程を入れる必要がある。

非常に優れた半導体物性を持つダイヤモンドにおいても、イオン注入による半導体ダイヤモンドの作成が試みられている。p型半導体ダイヤモンドに関しては、例えば、Physical Review B、38、P5576(1988)には、イオン注入によって発生したダイヤモンド結晶中の空孔と格子間原子の挙動の温度依存性から、液体窒素温度に冷却したダイヤモンドにイオン注入を行った後、急速に昇温する手法で、ダイヤモンド構造を保ったまま、照射損傷を回復させることが開示されている。その結果、ホウ素イオンを注入したダイヤモンドでは初めて、天然にも産出するホウ素ドープ半導体ダイヤモンドの活性化エネルギーと同じ活性化エネルギーである0.37 eVを得ている。この手法は、CIRA (Cold Implantation and Rapid Annealing) と呼ばれており、特開平06-166594号公報にも開示されている。

その後、CIRAはいくつかの改良が加えられ、例えば、Appl. Phys. Lett. 68, P2264(1996)では、300 Kにおけるホール測定で、キャリア濃度 $6 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ 、移動度 $385 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ のイオン注入Bドープのp型ダイヤモンドの作成が報告されている。これらの値は、Bドープp型エピタキシャル半導体ダイヤモンドと比較しても遜色はなく、CIRAによって、イオン注入プロセスを用いたp型半導体ダイヤモンドの作成は可能となってきた。

しかし、n型半導体ダイヤモンドに関しては、リン(P)や硫黄(S)やリチウム(Li)などのn型ドーパントをイオン注入する実験が数多く行われているが、際だった成功例は報告されていない。例えば、Diamond and Related Materials 8, P1635(1999)では、Pイオン注入によって、Pドープn型

ホモエピタキシャル半導体ダイヤモンドと同じ活性化エネルギー 0.6 eV が得られたと報告されているが、 350°C でのシート抵抗が、 $10^{12} \Omega/\square$ と非常に高抵抗となっている。

あるいは、特開平11-100296号公報においても、V族元素をイオン注入してn型を得る手法が提案されている。また、特開平05-024991号公報には、レーザー光を用いて熱処理する方法や、特開平06-048715号公報には、照射損傷の回復及びドーパントの活性化に紫外線を照射する方法が提案されている。しかし、いずれも欠陥の回復に必要な熱エネルギーを与える方法が異なるというだけであり、その抵抗値に関する記述はなく、Diamond and Related Materials 8, P 1635 (1999) と同様で、非常に高抵抗であったと推定される。

このように、イオン注入法による半導体ダイヤモンドの作成に関しては、p型の作成には成功しているが、低抵抗なn型の作成には成功していない。そしてこのことが、優れた半導体物性を有するダイヤモンドを広く電子デバイスに応用することを妨げている。

発明の開示

本発明は、上記問題点を解決するためになされたものであり、イオン注入法により、低抵抗なn型半導体ダイヤモンドとその製造方法を提供することを目的とする。より具体的には、所定量のNを含有するダイヤモンド単結晶に、所定量のLiをイオン注入した後に、あるいは、実質的に不純物を含まないダイヤモンド単結晶に、LiとNをそれぞれ所定のエネルギー、ドーズ量でイオン注入した後に、所定の温度範囲で熱処理してn型半導体ダイヤモンドを得る手法を提供することを目的とする。

また、LiとNをそれぞれ所定のエネルギー、ドーズ量でイオン注入してn型半導体ダイヤモンドを得る手法、ならびにイオン注入による照射損傷の回復において、ダイヤモンドが安定に存在する圧力温度条件を用いる方法、および、LiとNを含む低抵抗なn型半導体ダイヤモンドを提供することを目的とする。

本発明のn型半導体ダイヤモンドの製造方法は、Nを10 ppm以上含有する

ダイヤモンド単結晶に、Liを10 ppm以上含むようにイオン注入して、LiとNを含有するダイヤモンドを作成した後、800℃以上1800℃未満の温度範囲で熱処理して、LiとNの電気的活性化及びダイヤモンド結晶構造の回復を行うことを特徴とする。

- 5 また、本発明のn型半導体ダイヤモンドの製造方法は、実質的に不純物を含まないダイヤモンド単結晶に、n型ドーパントであるLiとNをイオン注入する際、イオン注入後のLiとNの濃度が各々10 ppm以上であるイオン注入深さが重なり合うようにイオン注入した後、800℃以上1800℃未満の温度範囲で熱処理して、LiとNの電気的活性化及びダイヤモンド結晶構造の回復を行う
- 10 ことを特徴とする。LiとNの濃度が各々10 ppm以上であるイオン注入深さが重なりあうとは、例えば、図2を参照して、Li濃度1が10 ppm以上であるイオン注入深さは、0.11～0.28 μmであり、N濃度2が10 ppm以上であるイオン注入深さは、0.19～0.30 μmである。従って、イオン注入深さ0.19～0.28 μmの範囲で、LiとNの濃度がそれぞれ10 ppm
- 15 以上である。重なりの最大値10は、イオン注入深さが0.25 μmで、濃度は170 ppmである。

- また、本発明の別なn型半導体ダイヤモンドの製造方法は、n型ドーパントとしてLiとNをダイヤモンド単結晶にイオン注入する際、イオン注入後のLiとNの濃度が各々10 ppm以上であるイオン注入深さが重なり合うように、且つ
- 20 LiとNの合計ドーズ量が $5.0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ 以下であるようにイオン注入することを特徴とする。

- 更に、LiとNをイオン注入する際に、電子ビームラインと2本のイオンビームラインとを有するイオン注入装置を用いて、イオン注入するダイヤモンド単結晶に電子ビームを照射しながら、LiとNを同時にイオン注入することが好ましい。
- 25 い。

また、本発明のn型半導体ダイヤモンドの製造方法は、イオン注入後の照射損傷が残るダイヤモンドの結晶構造の回復及びドーパントの活性化を行う工程において、3 GPa以上の高圧条件下で、800℃以上、1800℃未満の温度範囲で熱処理することを特徴とする。

また、本発明のn型半導体ダイヤモンドは、イオン注入法により作成したLiとNを含有するダイヤモンド単結晶であって、LiとNを結晶表面から同じ深さにそれぞれ10ppm以上含有しており、シート抵抗値が $10^7 \Omega/\square$ 以下である。前記製造方法により作成したn型半導体ダイヤモンドのシート抵抗は、 $10^7 \Omega/\square$ 以下であり、実用的な抵抗値である。

図面の簡単な説明

図1は、実施例1のNo. 1の試料のLiとNの深さ方向の濃度分布である。

図2は、実施例2のNo. 23の試料のLiとNの深さ方向の濃度分布である。

図3は、実施例3のNo. 46の試料のLiとNの深さ方向の濃度分布である。

図4は、実施例3のNo. 47の試料のLiとNの深さ方向の濃度分布である。

図5は、実施例3のNo. 54の試料のLiとNの深さ方向の濃度分布である。

発明を実施するための最良の形態

従来のPやSをイオン注入したn型半導体ダイヤモンドが、熱処理を行っても高抵抗となるのは、ダイヤモンドの結晶性の回復と共にn型ドーパントとイオン注入時に発生した空孔が結びついて、n型ドーパントが電氣的に不活性化してしまうためであると考えられる。

発明者らは、熱処理を行ってもn型ドーパントが空孔と結びつかず、電氣的に活性化するようなイオン注入法を考案すべく鋭意研究を行った。その結果、Nを含有するダイヤモンド単結晶に、Liを10ppm以上含むようにイオン注入すればよいことを見出した。また、同様に考えて、実質的に不純物を含有しないダイヤモンド単結晶にLiとNをイオン注入して、イオン注入後のLiとNの濃度が各々10ppm以上であるイオン注入深さが重なり合うように、イオン注入すればよいことを見出した。

更に、ダイヤモンド単結晶にLiとNをイオン注入して、イオン注入後のLiとNの濃度が各々10 ppm以上であるイオン注入深さが重なり合うように、且つLiとNの合計ドーズ量が $5.0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ 以下であるようにイオン注入すればよいことを見出した。

5 Liは、ダイヤモンド結晶中の格子間に存在してドナーとなるn型ドーパントである。Liイオン注入による低抵抗なn型半導体ダイヤモンド形成の報告がないのは、ダイヤモンドの結晶性が回復可能な熱処理を行うと、結晶性の回復と同時にLiと空孔が結びつき、Liが電氣的に不活性となるためである。そのため、Liをイオン注入したn型半導体ダイヤモンドは高抵抗となる。

10 Nは、ダイヤモンド結晶中の炭素原子と置換してドナーとなるn型ドーパントである。Nを含むダイヤモンドは天然にも存在し、また高温高圧合成によるダイヤモンドの人工合成でも作成可能である。しかし、Nのドナー準位は、ダイヤモンドのバンドギャップ5.5 eVに対して、約1.7 eVと非常に深い位置にあり、室温ではほとんど活性化せず高抵抗である。

15 LiとNは、安定なLiの窒素化合物として Li_3N （窒化リチウム）が存在するように、お互いに結合しやすい。発明者らは、このようなLiとNの性質を、イオン注入法によるダイヤモンドのn型ドーピングに応用することを検討した。

その結果、ダイヤモンド単結晶において、LiとNを結晶表面から同じ深さにそれぞれ10 ppm以上含有するように、Nを含有するダイヤモンド単結晶にLiのみ、あるいは、実質的に不純物を含まないダイヤモンド単結晶にLiとNを
20 イオン注入すれば、熱処理を行ったときに、Liが空孔と結びつくよりも先に、LiとNがペアリングを起こし、Li-Nペアは空孔と結びつかず、電氣的に活性な浅いドナーとなることを見出した。

また、イオン注入後のLiとNの濃度が各々10 ppm以上であるイオン注入
25 深さが重なり合うように、且つLiとNの合計ドーズ量が $5.0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ 以下であるようにLiとNをイオン注入すれば、熱処理を行ったときに、Liが空孔と結びつくよりも先に、LiとNがペアリングを起こし、Li-Nペアは空孔と結びつかず、電氣的に活性な浅いドナーとなることを見出した。

ダイヤモンド単結晶において、LiとNを結晶表面から同じ深さにそれぞれ1

0 p p m以上含有しないようにイオン注入を行えば、熱処理の際に、L i とNがペアリングを起こす確率が極端に低くなるので、L i とNは電氣的に活性化せず高抵抗となる。

更に、L i とNを効率的にペアリングさせるためには、2本のイオンビームラインと電子ビームラインを有するイオン注入装置を用いて、イオン注入を行うダイヤモンド単結晶に電子ビームを照射しながら、L i とNを同時にイオン注入することが好ましい。イオン注入によって、注入されたイオンが、ダイヤモンド結晶中の炭素原子と衝突しながら自身のエネルギーを失っていくという原子レベルの現象を、L i とNとで同時刻に起こしてやり、さらに電子ビームによってイオン注入を行うダイヤモンド単結晶の結晶表面に電子を供給することによって、L i とNがペアリングを起こしやすいダイヤモンド単結晶内の位置に分布するようになることを見出した。

また、ダイヤモンドの結晶性が回復すると同時に、L i とNが効率的にペアリングを起こす熱処理条件を探索した。その結果、800℃以上1800℃未満の温度範囲で熱処理すればよいことを見出した。

更に、従来から知られている熱処理では照射損傷を回復させることが困難なドーズ量、具体的には $5.0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ より多いドーズ量をイオン注入した場合でも、ダイヤモンドが安定である3 G P a以上の圧力で、800℃以上、1800℃未満の温度範囲で熱処理すれば、ダイヤモンドの結晶性を回復させると共に、ドーパントを電氣的に活性化させることができることを見出した。

熱処理条件が、800℃以上1800℃未満の条件を外れると、ダイヤモンドの結晶性の回復が完全には行われない。

熱処理の手法、すなわち、イオン注入後の照射損傷回復及びドーパントの電氣的活性化方法としては、電気炉加熱、赤外線照射、紫外線照射、レーザー照射等、いずれの手法を用いてもよい。

また、熱処理条件が、3 G P a以上で800℃以上1800℃未満の条件を外れると、熱処理では照射損傷を回復させることが困難なドーズ量を注入した場合、ダイヤモンドの結晶性の回復が完全には行われないか、結晶性の回復は行えるがL i とNが複数凝集して、電氣的に不活性となる。また、8 G P aを超える

圧力で熱処理を行う場合は、特殊な超高圧高温発生装置が必要となるので、コストや生産性の観点から好ましくない。また、この熱処理は、N単独や、P、S、As、Cl、Se、Na、K、Brなどのイオンを注入した場合の照射損傷の回復、電氣的活性化にも使用可能である。

- 5 以上のように、本発明のn型半導体ダイヤモンドの製造方法によれば、LiとNを結晶表面から同じ深さにそれぞれ10ppm以上含有しており、シート抵抗値が $10^7 \Omega/\square$ 以下の低抵抗なn型半導体ダイヤモンドを得ることができる。

(実施例1)

- 10 Liのイオン注入には、最大加速電圧が400kVのイオン注入装置を用い、イオン注入するダイヤモンド単結晶は、2mm×2mmの大きさの(100)面で、厚さ0.3mmの高温高压合成したIb型単結晶ダイヤモンドを用いた。イオン注入時の温度は室温とし、注入イオンのチャネリングを防ぐために、注入角度は7°とした。

- 15 イオン注入後の熱処理については、減圧下及び高压下の条件で行った。減圧下における熱処理については、試料を赤外線ランプアニール炉に入れた後、所定の圧力に減圧し、次いで所定の温度に昇温した。熱処理時間は30分である。高压下における熱処理については、超高圧発生装置を用いて、試料を所定の圧力に加圧し、次いで所定の温度に昇温した。熱処理時間は10時間である。なお、高压下における圧力条件は、3GPa未満では結晶性の回復が行われず、8GPaを超える圧力では特殊な超高圧発生装置が必要となりコストや生産性の観点から好ましくないため、3GPa以上8GPa以下の範囲内の条件で熱処理を行った。実験条件を表1に示す。表1において、keVの欄はイオン注入エネルギーを、 cm^{-2} の欄はドーズ量を示す。
- 20

- 25 このようにして作成したイオン注入ダイヤモンドの評価は次のように行った。結晶性の評価はラマン分光分析、電気特性評価はvan der Pauw法によるホール効果測定、ダイヤモンド結晶中のLiとNの濃度分布は二次イオン質量分析(SIMS)で行った。

ラマン分光分析では、 1333 cm^{-1} のダイヤモンドに起因するピークと $1500 \text{ cm}^{-1} \sim 1600 \text{ cm}^{-1}$ に現れるグラファイトに起因するピークの有無によ

って、結晶性を評価した。表1に 1333 cm^{-1} のピークの有無をDの欄に、 $1500\sim1600\text{ cm}^{-1}$ のピークの有無をGの欄に示す。グラファイトに起因するピークがなく、ダイヤモンドに起因するピークのみがある結晶が、その結晶性が良い。

- 5 ホール効果測定では、室温（ 27°C ）におけるキャリアタイプとシート抵抗を評価した。この場合、電極は、まず、Arイオン注入によってLiとNの注入層の最深部から最表面に至るまで深さ方向にグラファイト化して、最表面からLiとNの注入層に電氣的コンタクトが取れるような直径 $200\text{ }\mu\text{m}$ の領域を試料の4隅に形成し、そのグラファイト化した領域にTi、Pt、Auを順に各々10
- 10 0 nm づつ電子ビームにより蒸着し、 400°C 、20分間アニールすることによりオーミックコンタクトを形成した。

 SIMSでは、基板に含まれるN、及びLiの深さ方向の濃度分布を測定した。表1の試料No. 1の深さ方向の濃度分布を図1に示す。また、用いた単結晶ダイヤモンドに含まれるN濃度（ppm）、及びLiの深さ方向の濃度分布の

15 注入ピーク濃度（ppm）と深さ（ μm ）を表1に示す。

表 1

No	実験条件					評価結果					
	N 濃度 (ppm)	Li		熱処理		注入ピーク		ラマン		ホール測定	
		keV	cm ⁻²	圧力 (Pa)	温度 (°C)	深さ	濃度	D	G	タイプ	Ω/□
1	70	100	4×10 ¹³	1.3×10 ⁻⁴	800	0.31	30	有	無	n	4.2×10 ⁶
2	70	100	4×10 ¹³	1.3×10 ⁻⁴	1200	0.31	30	有	無	n	4.0×10 ⁶
3	70	100	4×10 ¹³	1.3×10 ⁻⁴	1750	0.31	30	有	無	n	3.7×10 ⁶
4	70	100	4×10 ¹³	4.0×10 ⁹	800	0.31	30	有	無	n	3.5×10 ⁶
5	70	100	4×10 ¹³	4.0×10 ⁹	1200	0.31	30	有	無	n	3.5×10 ⁶
6	70	100	4×10 ¹³	4.0×10 ⁹	1750	0.31	30	有	無	n	3.3×10 ⁶
7	15	100	2×10 ¹³	1.3×10 ⁻⁴	800	0.31	15	有	無	n	7.9×10 ⁶
8	15	100	2×10 ¹³	1.3×10 ⁻⁴	1200	0.31	15	有	無	n	7.6×10 ⁶
9	15	100	2×10 ¹³	1.3×10 ⁻⁴	1750	0.31	15	有	無	n	7.8×10 ⁶
10	15	100	2×10 ¹³	7.0×10 ⁹	800	0.31	15	有	無	n	7.4×10 ⁶
11	15	100	2×10 ¹³	7.0×10 ⁹	1200	0.31	15	有	無	n	7.2×10 ⁶
12	15	100	2×10 ¹³	7.0×10 ⁹	1750	0.31	15	有	無	n	7.2×10 ⁶
13	70	100	4×10 ¹³	1.3×10 ⁻⁴	750	0.31	30	有	有	-	-
14	70	100	4×10 ¹³	1.3×10 ⁻⁴	1800	0.31	30	有	有	-	-
15	70	100	4×10 ¹³	4.0×10 ⁹	750	0.31	30	有	有	-	-
16	70	100	4×10 ¹³	4.0×10 ⁹	1800	0.31	30	有	有	-	-
17	15	100	2×10 ¹³	1.3×10 ⁻⁴	750	0.31	15	有	有	-	-
18	15	100	2×10 ¹³	1.3×10 ⁻⁴	1800	0.31	15	有	有	-	-
19	15	100	2×10 ¹³	7.0×10 ⁹	750	0.31	15	有	有	-	-
20	15	100	2×10 ¹³	7.0×10 ⁹	1800	0.31	15	有	有	-	-
21	70	100	1×10 ¹³	1.3×10 ⁻⁴	1200	0.31	7	有	無	n	2.8×10 ⁷
22	8	100	2×10 ¹³	1.3×10 ⁻⁴	1200	0.31	15	有	無	n	3.5×10 ⁷

表 1 より、N を 10 p p m 以上含有するダイヤモンド単結晶に、L i を 10 p p m 以上含むようにイオン注入した後、800℃以上1800℃未満の温度範囲
5 で熱処理して、L i と N の電気的活性化及びダイヤモンド結晶構造の回復を行った場合、低抵抗な n 型半導体ダイヤモンドが形成されることが確認できた。

これに対して、熱処理における温度条件が 800℃以上1800℃未満の温度範囲から外れる場合は、ダイヤモンドの結晶性は、完全には回復せず、グラファイト成分が残っており、ホール効果測定はできなかった。また、ダイヤモンド単
10 結晶基板に含まれる N 濃度が 10 p p m 未満であったり、リチウムを含む量が 10 p p m 未満であったりする場合は、n 型のキャリアタイプは確認できたが、シート抵抗は $1.0 \times 10^7 \Omega/\square$ より大きく、実用的な抵抗値は得られなかった。

(比較例 1)

I b 型単結晶ダイヤモンドに注入するイオン種を A r とし、イオン注入エネルギーを 3 0 0 k e V、ドーズ量 $1.0 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ として、さらに熱処理条件を、圧力は $1.3 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 、温度は 1 2 0 0 °C とした以外は、実施例 1 と同様に
5 して実験及び評価を行った。その結果、単結晶ダイヤモンドには N が 7 0 p p m 含まれており、A r の注入ピークの深さは 0. 1 7 μm で、濃度は 9 0 p p m であった。ラマン分光分析では、 1333 cm^{-1} のピークのみであり、ダイヤモンドの結晶性は回復していることを確認した。しかし、ホール効果測定では、シート抵抗は $1.0 \times 10^{14} \Omega/\square$ 以上と非常に高抵抗であり、キャリアタイプ
10 も判定できなかった。

(実施例 2)

L i と N をイオン注入するダイヤモンド単結晶を、2 mm × 2 mm の大きさの (1 0 0) 面で、厚さ 0. 3 mm の高温高圧合成した高純度の I I a 型単結晶ダイヤモンドとし、N もイオン注入したこと以外、イオン注入条件及び熱処理条件
15 は実施例 1 と同様に行った。評価では、S I M S で L i と N の深さ方向の濃度分布を測定し、重なった部分でいずれか少ない方の濃度の最大値 (p p m) と深さ (μm) を調べた以外は実施例 1 と同様とした。表 2 の試料 N o. 2 3 の深さ方向の濃度分布を図 2 に示す。L i と N のイオン注入条件と評価結果を表 2 に示す。

表 2

No.	実験条件						評価結果					
	Li		N		熱処理		LiとNの重なり		ラマン		ホール測定(27℃)	
	keV	cm ⁻²	keV	cm ⁻²	圧力(Pa)	温度(℃)	深さ	濃度	D	G	タイプ	Ω/□
23	60	3×10 ¹⁴	250	2×10 ¹⁴	1.3×10 ⁻⁴	800	0.25	170	有	無	n	1.7×10 ⁵
24	60	3×10 ¹⁴	250	2×10 ¹⁴	1.3×10 ⁻⁴	1200	0.25	170	有	無	n	1.5×10 ⁵
25	60	3×10 ¹⁴	250	2×10 ¹⁴	1.3×10 ⁻⁴	1750	0.25	170	有	無	n	1.5×10 ⁵
26	60	3×10 ¹⁴	250	2×10 ¹⁴	4×10 ⁹	800	0.25	170	有	無	n	1.2×10 ⁵
27	60	3×10 ¹⁴	250	2×10 ¹⁴	4×10 ⁹	1200	0.25	170	有	無	n	1.2×10 ⁵
28	60	3×10 ¹⁴	250	2×10 ¹⁴	4×10 ⁹	1750	0.25	170	有	無	n	1.1×10 ⁵
29	20	4×10 ¹³	20	2×10 ¹⁵	1.3×10 ⁻⁴	800	0.06	15	有	無	n	8.8×10 ⁶
30	20	4×10 ¹³	20	2×10 ¹⁵	1.3×10 ⁻⁴	1200	0.06	15	有	無	n	8.6×10 ⁶
31	20	4×10 ¹³	20	2×10 ¹⁵	1.3×10 ⁻⁴	1750	0.06	15	有	無	n	8.5×10 ⁶
32	20	4×10 ¹³	20	2×10 ¹⁵	7×10 ⁹	800	0.06	15	有	無	n	8.5×10 ⁶
33	20	4×10 ¹³	20	2×10 ¹⁵	7×10 ⁹	1200	0.06	15	有	無	n	8.2×10 ⁶
34	20	4×10 ¹³	20	2×10 ¹⁵	7×10 ⁹	1750	0.06	15	有	無	n	8.4×10 ⁶
35	60	3×10 ¹⁴	250	2×10 ¹⁴	1.3×10 ⁻⁴	750	0.25	170	有	有	-	-
36	60	3×10 ¹⁴	250	2×10 ¹⁴	1.3×10 ⁻⁴	1800	0.25	170	有	有	-	-
37	60	3×10 ¹⁴	250	2×10 ¹⁴	4×10 ⁹	750	0.25	170	有	有	-	-
38	60	3×10 ¹⁴	250	2×10 ¹⁴	4×10 ⁹	1800	0.25	170	有	有	-	-
39	20	4×10 ¹³	20	2×10 ¹⁵	1.3×10 ⁻⁴	750	0.06	15	有	有	-	-
40	20	4×10 ¹³	20	2×10 ¹⁵	1.3×10 ⁻⁴	1800	0.06	15	有	有	-	-
41	20	4×10 ¹³	20	2×10 ¹⁵	7×10 ⁹	750	0.06	15	有	有	-	-
42	20	4×10 ¹³	20	2×10 ¹⁵	7×10 ⁹	1800	0.06	15	有	有	-	-
43	60	3×10 ¹⁴	-	-	1.3×10 ⁻⁴	1200	-	-	有	無	n	8.2×10 ¹¹
44	-	-	250	2×10 ¹⁴	1.3×10 ⁻⁴	1200	-	-	有	無	-	1×10 ¹⁴ 以上
45	150	5×10 ¹³	250	1×10 ¹⁴	1.3×10 ⁻⁴	1200	0.3	2	有	無	n	8.8×10 ⁹

表2より、実質的に不純物を含有しないI I a型ダイヤモンド単結晶に、LiとNを、濃度が各々10 ppm以上であるイオン注入深さが重なり合うようにイオン注入して、800℃以上1800℃未満の温度範囲で熱処理した場合、低抵抗なn型半導体ダイヤモンドが形成されることが確認できた。

これに対して、LiあるいはN単独注入や、LiとNの濃度が各々10 ppm以上である領域が重ならない場合は、シート抵抗は、 $1.0 \times 10^7 \Omega/\square$ より大きく、実用的な抵抗値は得られなかった。また、熱処理における温度条件が800℃以上1800℃未満の温度範囲から外れる場合は、ダイヤモンドの結晶性は、完全には回復せず、グラファイト成分が残っており、ホール測定はできなかった。

(比較例2)

Liをイオン注入エネルギー40 keV、ドーズ量 $2.0 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ とし、Arをイオン注入エネルギー300 keV、ドーズ量 $1.0 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ として、さらに熱処理条件を、圧力が $1.3 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 、温度を1200℃とした以外は、実施例2と同様にして、LiとArをイオン注入した。その結果、LiとArの濃度分布の重なり深さは0.17 μm で、濃度は90 ppmであった。ラマン分光分析では、 1333 cm^{-1} のピークのみであり、ダイヤモンドの結晶性は回復していることを確認した。しかし、ホール効果測定では、n型であると判定されたが、シート抵抗は $7.6 \times 10^{11} \Omega/\square$ と非常に高抵抗であり、実用的なn型半導体ダイヤモンドではなかった。

(実施例3)

LiとNのイオン注入には、液体窒素温度(-196℃)に冷却可能で、且つ室温から1400℃まで約10秒で昇温可能な冷却加熱注入ステージを有する、最大加速電圧が400 kVのイオン注入装置を用いた。

イオン注入するダイヤモンド単結晶は、2 mm \times 2 mmの大きさの(100)面で、厚さ0.3 mmの高温高圧合成したIb型単結晶ダイヤモンドの(100)面上に、高品質なノンドープダイヤモンドを膜厚3 μm にエピタキシャル成長させたものを用いた。注入イオンのチャネリングを防ぐために、注入角度は7°とした。イオン注入条件を表3に示す。表3において、keVの欄はイオン注入エネルギーを、 cm^{-2} の欄はドーズ量を示す。熱処理は、CIRAを行った。

イオン注入時の温度は、-97℃で、LiとNの注入の順序は任意とした。LiとNの注入後は、20秒で1050℃まで昇温し、10分間その場アニールを

行った。その後、ステージより試料を取り出し、 $1.3 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ (10^{-6} torr) の真空下で、 1450°C 、10分間の赤外線ランプアニールを行った。

このようにして作成したイオン注入ダイヤモンドの評価は実施例1と同様に行った。なお、SIMSでは、LiとNの深さ方向の濃度分布を測定した。表3の
5 試料No. 46と47と54の深さ方向の濃度分布を図3、4、5に示す。また、LiとNの深さ方向の濃度分布で、重なった部分でのいずれか少ない方の濃度の最大値 (ppm) と深さ (μm) を表3に示す。

表3

No	イオン注入条件				評価結果					
	Li		N		LiとNの重なり		ラマン		ホール測定	
	KeV	cm^{-2}	KeV	cm^{-2}	深さ	濃度	D	G	タイプ	Ω/\square
46	10	5.0×10^{13}	30	7.0×10^{13}	0.05	80	有	無	n	1.3×10^6
47	60	3.0×10^{14}	250	2.0×10^{14}	0.25	170	有	無	n	1.5×10^5
48	40	2.0×10^{15}	150	1.0×10^{15}	0.18	1180	有	無	n	2.8×10^4
49	150	5.0×10^{14}	250	1.0×10^{15}	0.30	20	有	無	n	1.2×10^6
50	20	4.0×10^{13}	20	2.0×10^{15}	0.06	15	有	無	n	8.6×10^6
51	50	3.0×10^{15}	200	1.0×10^{14}	0.22	110	有	無	n	2.4×10^5
52	40	2.0×10^{16}	-	-	-	-	有	無	n	9.1×10^{10}
53	-	-	100	3.0×10^{15}	-	-	有	無	n	1.0×10^{13}
54	150	5.0×10^{13}	250	1.0×10^{14}	0.30	2	有	無	n	8.6×10^9
55	10	5.0×10^{12}	30	7.0×10^{12}	0.05	8	有	無	n	2.8×10^9
56	40	2.0×10^{12}	150	1.0×10^{12}	0.16	1	有	無	n	1.6×10^{10}
57	40	4.0×10^{15}	100	2.0×10^{15}	0.14	2000	有	有	-	-
58	80	1.0×10^{16}	350	2.0×10^{16}	0.27	7050	有	有	-	-

10

表3より、LiとNの濃度が各々10 ppm以上であるイオン注入深さが重なり合うようなエネルギー及びドーズ量でイオン注入を行い、且つLiとNの合計ドーズ量が $5.0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ 以下である場合、熱処理によって、照射損傷が回復すると共に、LiとNが電気的に活性化し、低抵抗なn型半導体ダイヤモンドが形成されることが確認できた。

15

これに対して、LiあるいはN単独注入や、LiとNの濃度が各々10 ppm以上である領域が重ならない場合は、n型のキャリアタイプは確認できたが、シート抵抗は、 $1.0 \times 10^7 \Omega/\square$ より大きく、実用的な抵抗値は得られなかった。また、LiとNの合計ドーズ量が、 $5.0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ を超える場合、従

来から行われている熱処理では、ダイヤモンドの結晶性は、完全には回復せず、グラファイト成分が残っており、ホール測定はできなかった。

(比較例 3)

Li をイオン注入エネルギー 40 keV、ドーズ量 $2.0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ とし、Ar をイオン注入エネルギー 300 keV、ドーズ量 $1.0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ として、イオン注入するとした以外は、実施例 1 と同様にして、Li と Ar をイオン注入した。その結果、Li と Ar の濃度分布の重なり深さは $0.17 \mu\text{m}$ で、濃度は 870 ppm であった。ラマン分光分析では、 1333 cm^{-1} のピークのみであり、ダイヤモンドの結晶性は回復していることを確認した。しかし、
10 ホール効果測定では、n 型であると判定されたが、シート抵抗は $9.3 \times 10^{10} \Omega/\square$ と非常に高抵抗であり、実用的な n 型半導体ダイヤモンドではなかった。

(実施例 4)

Li と N のイオン注入には、液体窒素温度 (-196°C) に冷却可能で、且つ室温から 1400°C まで約 10 秒で昇温可能な冷却加熱注入ステージを有する、
15 最大加速電圧が 400 kV のイオンビームライン 2 本と最大加速電圧 100 kV の電子ビームラインを持つイオン注入装置を用いた。

イオン注入するダイヤモンド単結晶は、実施例 3 と同じ、 $3 \mu\text{m}$ の高品質なノンドープダイヤモンドをエピタキシャル成長させた $2 \text{ mm} \times 2 \text{ mm} \times 0.3 \text{ mm}$ の高温高圧合成した Ib 型単結晶ダイヤモンド (100) を用いた。注入イオンの
20 のチャネリングを防ぐために、Li、N とともに注入角度は 7° とした。エネルギーが 50 keV の電子ビームを Li と N のドーズ量と等しくなるようにビーム電流を設定し、Li と N のイオン注入と同時に電子ビームを照射した。イオン注入時の温度は、 -97°C とした。熱処理並びにイオン注入後のダイヤモンドの評価は、実施例 3 と同様に行った。Li と N のイオン注入条件と評価結果を表 4 に示す。
25

表 4

No	イオン注入条件				評価結果					
	Li		N		LiとNの重なり		ラマン		ホール測定	
	KeV	cm ⁻²	KeV	cm ⁻²	深さ	濃度	D	G	タイプ	Ω/□
59	10	5.0×10^{13}	30	7.0×10^{13}	0.05	80	有	無	n	1.1×10^8
60	60	3.0×10^{14}	250	2.0×10^{14}	0.25	170	有	無	n	1.3×10^8
61	40	2.0×10^{15}	150	1.0×10^{15}	0.18	1180	有	無	n	2.4×10^4
62	150	5.0×10^{14}	250	1.0×10^{15}	0.30	20	有	無	n	1.0×10^8
63	20	4.0×10^{13}	20	2.0×10^{15}	0.06	15	有	無	n	7.3×10^6
64	50	3.0×10^{15}	200	1.0×10^{14}	0.22	110	有	無	n	2.0×10^8
65	150	5.0×10^{13}	250	1.0×10^{14}	0.29	2	有	無	n	8.7×10^9
66	10	5.0×10^{12}	30	7.0×10^{12}	0.05	8	有	無	n	2.6×10^9
67	40	2.0×10^{12}	150	1.0×10^{12}	0.16	1	有	無	n	1.7×10^{10}
68	40	4.0×10^{15}	100	2.0×10^{15}	0.14	2000	有	有	-	-
69	80	1.0×10^{16}	350	2.0×10^{16}	0.27	7050	有	有	-	-

表 4 より、イオン注入を行うダイヤモンド単結晶に電子ビームを照射しながら、Li と N を同時にイオン注入するようにして、Li と N の濃度が各々 10 ppm 以上であるイオン注入深さが重なり合うようにイオン注入を行い、且つ Li と N の合計ドーズ量が $5.0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ 以下でイオン注入した場合、従来からの熱処理によって、照射損傷が回復すると共に、Li と N が電気的に活性化し、Li と N を同時にイオン注入し、さらに電子ビーム照射をしない場合に比べて、より低抵抗な n 型半導体ダイヤモンドが形成されることが確認できた。

これに対して、Li と N の濃度が各々 10 ppm 以上である領域が重ならない場合は、n 型のキャリアタイプは確認できたが、シート抵抗は、 $1.0 \times 10^7 \Omega / \square$ より大きく、実用的な抵抗値は得られなかった。また、Li と N の合計ドーズ量が、 $5.0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ を超える場合、ダイヤモンドの結晶性は、完全には回復せず、グラファイト成分が残っており、ホール測定はできなかった。

(比較例 4)

Li をイオン注入エネルギー 40 keV、ドーズ量 $2.0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ とし、Ar をイオン注入エネルギー 300 keV、ドーズ量 $1.0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ として、イオン注入するとした以外は、実施例 4 と同様にして、Li と Ar をイオン注入した。その結果、Li と Ar の濃度分布の重なり深さは $0.18 \mu\text{m}$ で、濃度は 850 ppm であった。ラマン分光分析では、 1333 cm^{-1} のピークのみであり、ダイヤモンドの結晶性は回復していることを確認した。しかし、

ホール効果測定では、n型であると判定されたが、シート抵抗は $9.5 \times 10^{10} \Omega/\square$ と非常に高抵抗であり、実用的なn型半導体ダイヤモンドではなかった。

(実施例5)

イオン注入するダイヤモンド単結晶を、高温高压合成したI I a型ダイヤモンドとした。大きさは、 $2\text{ mm} \times 2\text{ mm}$ で厚みは 0.3 mm である。 $2 \times 2\text{ mm}$ の面は(100)とした。イオン注入の温度条件は、室温(27°C)とし、熱処理条件は 3 GPa 以上の圧力下で、 800°C 以上 1800°C 未満とした以外は、実施例1と同様にイオン注入とダイヤモンドの評価を行った。イオン注入条件と評価結果を表5に、熱処理条件を表6に示す。なお、熱処理は、超高压発生装置を用いて、試料を所定の圧力に加圧し、次いで所定の温度に昇温した。熱処理時間は10時間である。

表5

No	イオン注入条件				評価結果					
	Li		N		LiとNの重なり		ラマン		ホール測定	
	KeV	cm^{-2}	KeV	cm^{-2}	深さ	濃度	D	G	タイプ	Ω/\square
70	30	4.0×10^{14}	90	2.0×10^{14}	0.12	300	有	無	n	1.6×10^5
71	40	2.0×10^{16}	100	2.0×10^{16}	0.15	1200	有	無	n	3.8×10^4
72	70	3.0×10^{15}	300	4.0×10^{15}	0.27	1600	有	無	n	1.4×10^4
73	80	2.0×10^{16}	350	3.0×10^{16}	0.28	13900	有	無	n	1.5×10^3
74	40	2.0×10^{15}	-	-	-	-	有	無	n	8.9×10^{10}
75	-	-	100	3.0×10^{16}	-	-	有	無	n	1.0×10^{13}
76	150	5.0×10^{13}	250	1.0×10^{14}	0.29	2	有	無	n	8.4×10^9
77	10	5.0×10^{12}	30	7.0×10^{12}	0.05	8	有	無	n	2.7×10^9
78	40	2.0×10^{12}	150	1.0×10^{12}	0.16	1	有	無	n	1.6×10^{10}

15 表6

No	温度($^\circ\text{C}$)	圧力(GPa)
70	820	3.5
71	1750	6.5
72	1100	6.0
73	1450	7.9
74	1300	5.5
75	1000	6.7
76	850	4.0
77	1650	5.8
78	1200	7.3

表5、6から判るように、イオン注入後のダイヤモンドを 3 GPa 以上の圧力下で、 800°C 以上 1800°C 未満の温度条件で熱処理することにより、従来の

熱処理手法では照射損傷が回復しないようなドーズで注入した試料も、照射損傷が回復すると共に、LiとNが電氣的に活性化して、低抵抗なn型半導体ダイヤモンドが形成されることが確認された。

これに対して、LiあるいはN単独注入や、LiとNの濃度が各々10ppm以上である領域が重ならない場合は、n型のキャリアタイプは確認できたが、シート抵抗は、 $1.0 \times 10^7 \Omega/\square$ 以上であり、実用的な抵抗値は得られなかった。

(比較例5)

Liをイオン注入エネルギー40keV、ドーズ量 $2.0 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$ とし、Arをイオン注入エネルギー300keV、ドーズ量 $1.0 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$ として、イオン注入するとし、熱処理条件を温度1000℃、圧力6.7GPaとした以外は、実施例5と同様にして、LiとArをイオン注入した。その結果、LiとArの濃度分布の重なり深さは0.17μmで、濃度は880ppmであった。ラマン分光分析では、 1333cm^{-1} のピークのみであり、ダイヤモンドの結晶性は回復していることを確認した。しかし、ホール効果の測定では、n型であると判定されたが、シート抵抗は $9.2 \times 10^{10} \Omega/\square$ と非常に高抵抗であり、実用的なn型半導体ダイヤモンドではなかった。

(実施例6)

LiとNのイオン注入条件を表5のNo. 73と同様にし、熱処理条件を表7に示す条件とした以外は、実施例5と同様にイオン注入ダイヤモンドを作成し、評価した。その結果を表7に示す。

表7

No	熱処理条件		評価結果					
	温度(℃)	圧力(GPa)	LiとNの重なり		ラマン		ホール測定	
			深さ	濃度	D	G	タイプ	Ω/\square
73	1450	7.9	0.28	13900	有	無	n	1.5×10^3
79	780	2.5	0.28	13900	有	有	-	-
80	780	4.8	0.28	13900	有	有	-	-
81	1000	2.5	0.28	13900	有	有	-	-
82	1900	2.5	0.28	13900	有	有	-	-
83	1900	4.8	0.28	13900	有	有	-	-

表7から判るように、800℃未満や1800℃以上の温度範囲では、ラマン分光分析で、 $1500\text{ cm}^{-1} \sim 1600\text{ cm}^{-1}$ にピークがみられ結晶性が回復しなかった。また、800℃以上1800℃未満の温度範囲でも、3 GPa未満の圧力では、結晶性が回復しなかった。

5 (実施例7)

LiとNのイオン注入には、液体窒素温度(−196℃)に冷却可能で、且つ室温から1400℃まで約10秒で昇温可能な冷却加熱注入ステージを有する、最大加速電圧が400 kVのイオンビームライン2本と最大加速電圧100 kVの電子ビームラインを持つイオン注入装置を用いた。

- 10 イオン注入するダイヤモンド単結晶を、高温高压合成したIIa型ダイヤモンドとした。大きさは、 $2\text{ mm} \times 2\text{ mm}$ で厚は0.3 mmである。 $2 \times 2\text{ mm}$ の面は(100)とした。イオン注入の温度条件は、−97℃とし、2本のイオンビームラインを用いて、LiとNを同時にイオン注入した。注入角度は、チャネリングを防ぐために、Li、Nともに7°とし、エネルギー50 keVの電子ビームをLiとNの合計のドーズ量と等しくなるようにビームの電流値を設定し、LiとNのイオン注入と同時に照射した。

- 20 熱処理条件は3 GPa以上の圧力下で、800℃以上1800℃未満とした以外は、実施例3と同様にイオン注入とダイヤモンドの評価を行った。イオン注入条件と評価結果を表8に、熱処理条件を表9に示す。なお、熱処理は、超高压発生装置を用いて、試料を所定の圧力に加圧し、次いで所定の温度に昇温した。熱処理時間は10時間である。

表8

No	イオン注入条件				評価結果					
	Li		N		LiとNの重なり		ラマン		ホール測定	
	KeV	cm^{-2}	KeV	cm^{-2}	深さ	濃度	D	G	タイプ	Ω/\square
84	30	4.0×10^{14}	90	2.0×10^{14}	0.12	300	有	無	n	1.3×10^5
85	40	2.0×10^{15}	100	2.0×10^{15}	0.15	1200	有	無	n	3.2×10^4
86	70	3.0×10^{15}	300	4.0×10^{15}	0.27	1600	有	無	n	1.1×10^4
87	80	2.0×10^{16}	350	3.0×10^{16}	0.28	13900	有	無	n	1.2×10^3
88	150	5.0×10^{13}	250	1.0×10^{14}	0.29	2	有	無	n	8.5×10^9
89	10	5.0×10^{12}	30	7.0×10^{12}	0.05	8	有	無	n	2.6×10^9
90	40	2.0×10^{12}	150	1.0×10^{12}	0.16	1	有	無	n	1.5×10^{10}

表 9

No	温度(℃)	圧力(GPa)
84	820	3.5
85	1750	6.5
86	1100	6.0
87	1450	7.9
88	850	4.0
89	1650	5.8
90	1200	7.3

表 8、9 から判るように、イオン注入を行うダイヤモンドに電子ビームを照射しながら Li と N を同時に、Li と N の濃度が各々 10 ppm 以上であるイオン
 5 注入深さが重なり合うようにイオン注入し、イオン注入後のダイヤモンドを 3 GPa 以上の圧力で、800℃以上1800℃未満の温度条件で熱処理することにより、従来の熱処理手法では照射損傷が回復しないようなドーズで注入した試料も、照射損傷が回復すると共に、Li と N が電気的に活性化して、Li と N を同時にイオン注入し、さらに電子ビーム照射をしない場合と比べて、より低抵抗
 10 な n 型半導体ダイヤモンドが形成されることが確認された。

これに対して、Li と N の濃度が各々 10 ppm 以上である領域が重ならない場合は、n 型のキャリアタイプは確認できたが、シート抵抗は、 $1.0 \times 10^7 \Omega / \square$ より大きく、実用的な抵抗値は得られなかった。

(比較例 7)

15 Li をイオン注入エネルギー 40 keV、ドーズ量 $2.0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ とし、Ar をイオン注入エネルギー 300 keV、ドーズ量 $1.0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ として、イオン注入するとし、熱処理条件を温度 1200℃、圧力 6.0 GPa とした以外は、実施例 7 と同様にして、Li と Ar をイオン注入した。その結果、Li と Ar の濃度分布の重なり深さは 0.16 μm で、濃度は 890 ppm
 20 であった。ラマン分光分析では、 1333 cm^{-1} のピークのみであり、ダイヤモンドの結晶性は回復していることを確認した。しかし、ホール効果測定では、n 型であると判定されたが、シート抵抗は $9.0 \times 10^{10} \Omega / \square$ と非常に高抵抗であり、実用的な n 型半導体ダイヤモンドではなかった。

(実施例 8)

25 Li と N のイオン注入条件を表 8 の No. 87 と同様にし、熱処理条件を表 1

0 に示す条件とした以外は、実施例 5 と同様にイオン注入ダイヤモンドを作成し、評価した。その結果を表 10 に示す。

表 10

No	熱処理条件		評価結果					
	温度 (°C)	圧力 (GPa)	Li と N の重なり		ラマン		ホール測定	
			深さ	濃度	D	G	タイプ	Ω/\square
87	1450	7.9	0.28	13900	有	無	n	1.2×10^3
91	780	2.5	0.28	13900	有	有	-	-
92	780	4.8	0.28	13900	有	有	-	-
93	1000	2.5	0.28	13900	有	有	-	-
94	1900	2.5	0.28	13900	有	有	-	-
95	1900	4.8	0.28	13900	有	有	-	-

表 10 から判るように、800℃未満や1800℃以上の温度範囲では、ラマン分光分析で、 $1500\text{ cm}^{-1} \sim 1600\text{ cm}^{-1}$ にピークがみられ結晶性が回復しなかった。また、800℃以上1800℃未満の温度範囲でも、3 GPa 未満の圧力では、結晶性が回復しなかった。

産業上の利用可能性

本発明の n 型半導体ダイヤモンドの製造方法によれば、イオン注入法により、ダイヤモンド単結晶に Li と N を含有せしめ、所定の温度範囲で熱処理して、Li と N の電氣的活性化及びダイヤモンド結晶構造の回復を行うことによって、低抵抗な n 型半導体ダイヤモンドを作成することができる。

このような n 型半導体ダイヤモンドは、優れた半導体特性を有するので、高温環境下や宇宙環境下でも動作する耐環境デバイス、高周波及び高出力の動作が可能なパワーデバイスや、紫外線発光が可能な発光デバイス、あるいは低電圧駆動が可能な電子放出デバイスなどの半導体デバイス用材料としての応用が可能である。

請求の範囲

1. Nを10 ppm以上含有するダイヤモンド単結晶に、Liを10 ppm以上含むようにイオン注入して、LiとNを含有するダイヤモンドを作成する工程と、前記LiとNを含有するダイヤモンドを、800℃以上1800℃未満の温度範囲で熱処理する工程と、を有することを特徴とする、n型半導体ダイヤモンドの製造方法。

2. 実質的に不純物を含有しないダイヤモンド単結晶に、LiとNをイオン注入して、イオン注入後のLiとNの濃度が各々10 ppm以上であるイオン注入深さが重なり合うようなLiとNを含有するダイヤモンドを作成する工程と、前記LiとNを含有するダイヤモンドを、800℃以上1800℃未満の温度範囲で熱処理する工程と、を有することを特徴とするn型半導体ダイヤモンドの製造方法。

3. ダイヤモンド単結晶にLiとNをイオン注入するn型半導体ダイヤモンドの製造方法であって、イオン注入後のLiとNの濃度が各々10 ppm以上であるイオン注入深さが重なり合うように、且つLiとNの合計ドーズ量が $5.0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ 以下であるようにイオン注入することを特徴とする、n型半導体ダイヤモンドの製造方法。

4. 電子ビームラインと2本のイオンビームラインとを有するイオン注入装置を用いて、イオン注入するダイヤモンド単結晶に電子ビームを照射しながら、LiとNを同時にイオン注入することを特徴とする、請求項3に記載のn型半導体ダイヤモンドの製造方法。

5. イオン注入後のダイヤモンドを、3 GPa以上の高圧条件下で、800℃以上、1800℃未満の温度範囲で熱処理することを特徴とする、n型半導体ダイヤモンドの製造方法。

6. LiとNが、結晶表面から同じ深さにそれぞれ10 ppm以上含有しており、且つシート抵抗値が $10^7 \Omega/\square$ 以下であることを特徴とするn型半導体ダイヤモンド。

1 / 2

FIG. 1

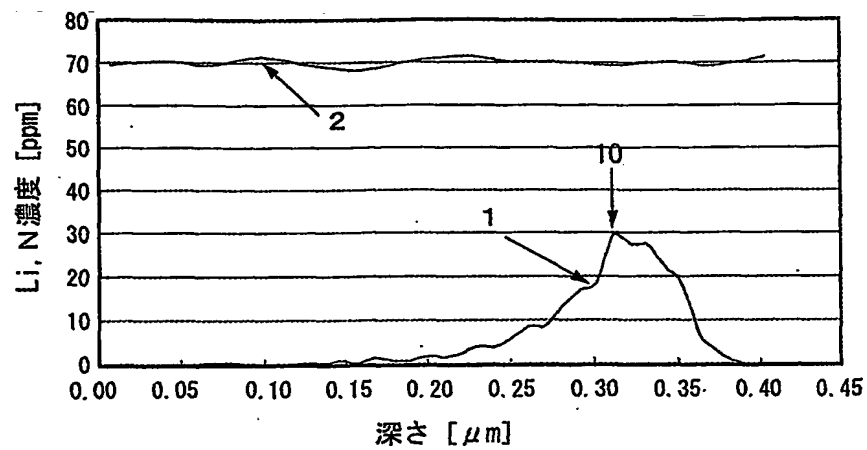
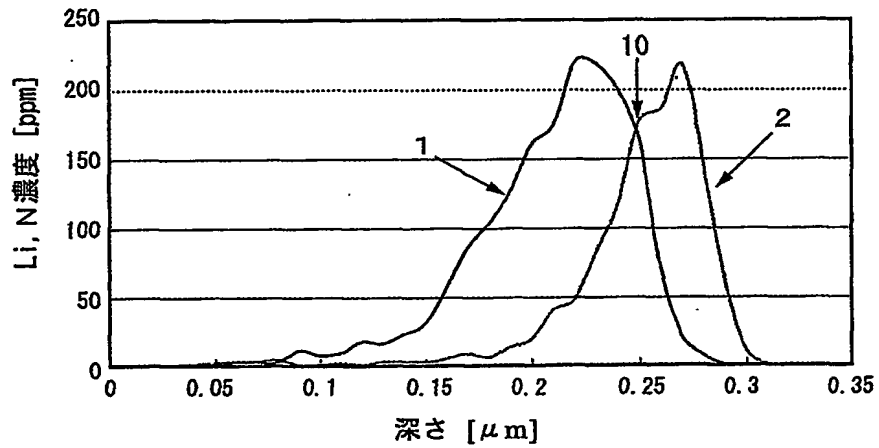


FIG. 2



2/2

FIG. 3

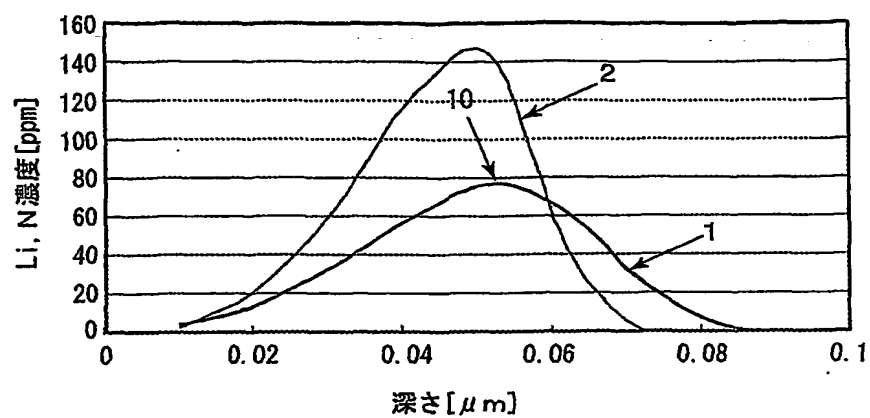


FIG. 4

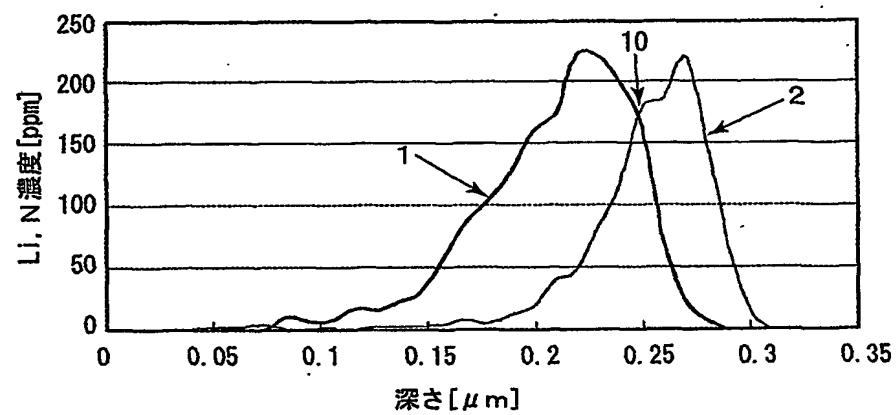
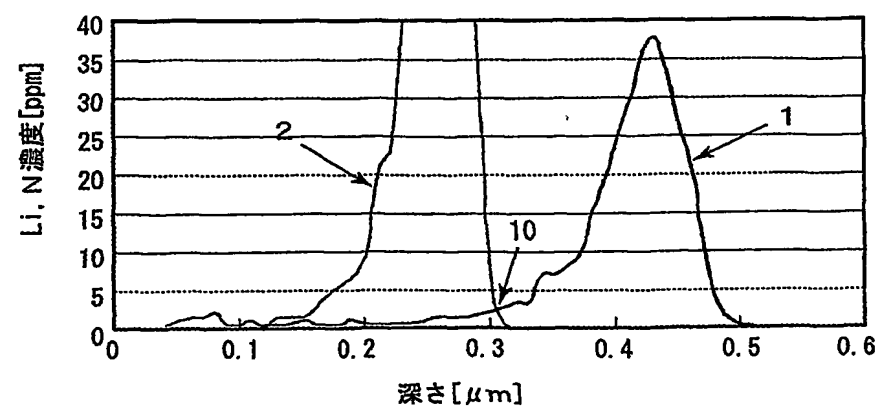


FIG. 5



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/16493

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.C1⁷ H01L21/265, C30B29/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.C1⁷ H01L21/265, C30B29/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
ISI Web of SCIENCE

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2001-64094 A (Sharp Corp.), 13 March, 2001 (13.03.01), Full text; Figs. 1 to 2 & US 6376276 B1 Full text; Figs. 1 to 4	1-6
A	JP 2000-272994 A (Sharp Corp.), 03 October, 2000 (03.10.00), Full text; Figs. 1 to 3 (Family: none)	1-6
A	JP 11-214321 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 06 August, 1999 (06.08.99), Full text; Figs. 1 to 3 (Family: none)	1-6

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
16 April, 2004 (16.04.04)

Date of mailing of the international search report
11 May, 2004 (11.05.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/16493

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 7-106266 A (Sony Corp.), 21 April, 1995 (21.04.95), Full text; Figs. 1 to 2 & US 5508208 A Full text; Figs. 1 to 2 & EP 0646968 A1 Full text; Figs. 1 to 2	1-6
A	G. POPOVICI et al., 'Prospective n-type impurities and methods of diamond doping', Diamond and Related Materials, Vol.4, 1995, pages 1305 to 1310	1-6
A	S.A. KAJIHARA et al., 'Nitrogen and Potential n-Type Dopants in Diamond', PHYSICAL REVIEW LETTERS, 15 April, 1991 (15.04.91), Vol.66, No.15, pages 2010 to 2013	1-6
A	R. KALISH, 'The search for donors in diamond', Diamond and Related Materials, Vol.10, 2001, pages 1749 to 1755	1-6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01L 21/265, C30B 29/04

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01L 21/265, C30B 29/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2004年
 日本国登録実用新案公報 1994-2004年
 日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

ISI Web of SCIENCE

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P 2001-64094 A (シャープ株式会社) 2001.03.13, 全文, 第1-2図 &US 6376276 B1, 全文, 第1-4図	1-6
A	J P 2000-272994 A (シャープ株式会社) 2000.10.03, 全文, 第1-3図 (ファミリーなし)	1-6
A	J P 11-214321 A (住友電気工業株式会社) 1999.08.06, 全文, 第1-3図 (ファミリーなし)	1-6

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

16.04.2004

国際調査報告の発送日

11.5.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

宮崎 園子

4M

3123

電話番号 03-3581-1101 内線 3462

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P 7-106266 A (ソニー株式会社) 1995.04.21, 全文, 第1-2図 &US 5508208 A, 全文, 第1-2図 &EP 0646968 A1, 全文, 第1-2図	1-6
A	G. POPOVICI et al., 'Prospective n-type impurities and methods of diamond doping', Diamond and Related Materials Vol.4, 1995, p.1305-1310	1-6
A	S. A. KAJIHARA et al., 'Nitrogen and Potential n-Type Dopants in Diamond', PHYSICAL REVIEW LETTERS, 1991.04.15, Vol.66, No.15, p.2010-2013	1-6
A	R. KALISH, 'The search for donors in diamond', Diamond and Related Materials Vol.10, 2001, p.1749-1755	1-6